

DE00/552



REC'D 22 MAY 2000	
WIPO	PCT

4

Bescheinigung

Die Anmelderin Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V. in Rudolstadt/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von Formkörpern"

am 8. März 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die Anmeldung ist auf die Ostthüringische Materialprüfgesellschaft für Textil und Kunststoffe mbH Rudolstadt in Rudolstadt/Deutschland umgeschrieben worden.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.


Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole D 01 F, C 08 L und B 29 C der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 11. Mai 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

 Weihmayer



Aktenzeichen: 199 10 012.8

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Verfahren zur Herstellung von Formkörpern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, wie Fäden oder Folien, aus wenigstens einem Polymeren aus der aus Polysaccharid, Poysaccharidderivat und Polyvinylalkohol bestehenden Gruppe durch Bildung einer Lösung des Polymeren in einem Amin-N-oxid enthaltenden Lösungsmittel, Extrudieren der Lösung und Ausfällen des Extrudats durch Berührung mit einem Koagulationsbad. Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen massiven oder hohlen Filamenten, Fasern oder Folien.

Es ist bekannt, daß mittels pulverförmiger und flüssiger Zusätze die Eigenschaften von Polymeren gezielt verändert werden können. Durch das Zumischen funktionalisierender Stoffe zu Polymerschmelzen oder -lösungen wird eine Vielzahl polymerer Spezialprodukte erhalten. Es ist dabei zu beachten, daß pulverförmige oder flüssige Zusätze das Fließverhalten von Polymerschmelzen oder -lösungen derart beeinflussen können, so daß sich größere Probleme im Verarbeitungsprozeß ergeben. Die Eignung eines potentiellen Zusatzstoffes als funktionalisierendes Agens wird außerdem bestimmt durch seine Löslichkeit und Reaktivität gegenüber den im Herstellungsprozeß verwendeten Polymeren, Lösungsmitteln und Hilfsstoffen,

sowie gegenüber der Temperatur und den Ver- und Aufarbeitungsbedingungen während der Lösungsherstellung und Nachbehandlung der Produkte. Im Falle der Verarbeitung mehrerer Polymere oder deren Lösungen tritt zusätzlich das Problem der Anpassung von reinen mit modifizierten Polymerphasen, bzw. von mehreren unterschiedlich modifizierten Polymerphasen auf.

Bei den üblichen Polymernaßspinnverfahren werden diese Probleme stets dann deutlich, wenn große Mengen an Zusatzstoffen feinverteilt eingemischt und die erhaltenen

Lösungen durch Verspinnung verarbeitet werden sollen. Insbesondere grenzen stark saure und basische Arbeitsbedingungen, wie sie im Viskose-Prozeß zur Auflösung und Regenerierung der Cellulose erforderlich sind, die Anzahl der möglichen Zusatzstoffe stark ein. Weiterhin ist bekannt, daß sowohl in Schmelzspinnprozessen, als auch bei herkömmlichen Naßspinnverfahren größere Mengen an Zusatzstoffen, z. B. durch Viskositätsänderungen, zum Verlust der Verspinnbarkeit führen.

Diese Nachteile werden durch die Anwendung des Lyocell-Verfahrens umgangen (DE 44 26 966 A1), das in der beschriebenen Form allerdings nicht die Herstellung von mehrschichtigen funktionellen Fäden ermöglicht.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens, durch das massive oder hohle Mehrkomponenten-Formkörper, wie Fasern, Filamente, Folien, mit sehr unterschiedlichen Beladungen gleicher oder verschiedener Zusatzstoffe hergestellt werden können. Insbesondere soll ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit symmetrischen Kern-Mantel-Strukturen oder asymmetrischen Strukturen geschaffen werden. Bevorzugt soll ein Extrusionsverfahren zur Herstellung von Mehrkomponenten-Formkörpern geschaffen werden, die vielseitig einsetzbar sind und insbesondere Werkstoffe mit speziellen Eigenschaften und Anwendungseigenschaften liefern.

Weitere Vorteile ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man wenigstens zwei Polymerlösungen bildet, von denen wenigstens eine einen oder mehrere feste oder flüssige Zusatzstoffe in feiner Verteilung enthält, und daß man die wenigstens zwei Polymerlösungen unter Bildung eines vereinigten Extrudats simultan extrudiert. Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich

erfindungsgemäß ein Extrudat bildet, in dem die zwei oder mehr Polymerlösungen so gegenseitig integriert und verbunden sind, daß weder bei der Ausfällung noch bei der folgenden Trocknung und ggf. thermischen Behandlung eine

5 Trennung der durch die verschiedenen Polymerlösungen gebildeten Schichten eintritt. Dies gilt auch dann, wenn die Zusatzstoffe in den Polymerlösungen in ihrer Korngröße, stofflichen Zusammensetzung und in ihrem Gehalt sehr unterschiedlich sind. Der nach der Ausfällung

10 vorliegende Formkörper kann je nach den eingesetzten Zusatzstoffen sehr unterschiedliche Eigenschaften haben und den verschiedensten Anwendungen zugeführt werden. Das Verfahren kann von verschiedenen Polymerlösungen ausgehen, z. B. von zwei Polymerlösungen, von denen nur

15 eine einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthält, von zwei Polymerlösungen, die beide verschiedene feste oder flüssige Zusatzstoffe enthalten, von drei Polymerlösungen, deren Zusatzstoffe sich nach Art, Korngröße und/oder Gehalt unterscheiden, usw.. Die

20 eingesetzten Lösungen können 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 16 Gew.-% des Polymeren enthalten. Als Polymere können insbesondere Polyole, wie Cellulose, Stärke oder Polyvinylalkohol, sowie deren Derivate eingesetzt werden. Die Zusatzstoffe werden 1. entweder zu

25 Beginn der Lösungsherstellung in das Gemisch Polymer-Lösungsmittel-Wasser, 2. nach vorheriger vollständiger

Auflösung des Polymeren oder 3. in das Gemisch Polymer-Lösungsmittel eingemischt und durch starkes Rühren oder Kneten fein darin verteilt. In allen Fällen erfolgt die

30 Auflösung des Polymeren im Zuge des Verdampfens eines herstellungsbedingten Wasserüberschusses im Vakuum bei erhöhten Temperaturen. Die erfindungsgemäß hergestellten massiven oder hohlen Mehrkomponenten-Formkörper können durch die eingebrachten Zusatzstoffe spezielle

35 funktionelle Eigenschaften haben, z. B. Elektronen- oder

Ionenleitfähigkeit, sowie magnetische oder katalytische Wirksamkeit.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens unterscheiden sich die wenigstens zwei Polymerlösungen durch die Korngröße und/oder die stoffliche Zusammensetzung und/oder den Gehalt der Zusatzstoffe. Das Verfahren eröffnet den Weg, die Dicke und Funktion der Schichten durch die Beladung der Polymerlösung(en) mit Zusatzstoff zu steuern. Verschieden hohe Beladungen der Polymerlösung(en) führen zu unterschiedlichen Schrumpfungen und damit zu einstellbaren Schichtdicken; unterschiedliche Zusatzstoffe in den Polymerlösungen können den Formkörpern unterschiedliche Funktionen verleihen.

Vorzugsweise setzt man die festen Zusatzstoffe mit einer Korngröße in dem Bereich von 0,01 bis 1000 μm , insbesondere von 0,05 bis 100 μm ein. Die Zusatzstoffe können anorganischer oder organischer Natur oder Mischungen aus beiden Stoffen sein.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man Zusatzstoffe aus der aus Oxiden, Carbiden, Boriden, Nitriden, Oxynitriden, Sialonen und Aluminosilikaten bestehenden Gruppe ein. Darüber hinaus können z. B. kohlenstoffhaltige Materialien, Metallpulver, Metallsalze, Polymerfasern, Partikelsuspensionen, keramikbildende niedrig- oder hochmolekulare Verbindungen, sinterfähige anorganische Verbindungen, Bleizirkontitanate oder Glimmer in feinverteilter Suspension eingesetzt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können Polymerlösungen mit einem Gehalt des Zusatzstoffes in dem Bereich von 10 bis 1000 Gew.-%, bezogen auf ihren Polymeranteil eingesetzt werden. Vorzugsweise liegt der Zusatzstoffgehalt in dem Bereich von 100 bis 700 Gew.-%, bezogen auf den Polymeranteil der Lösung.

Vorzugsweise extrudiert man die Polymerlösung mit unterschiedlichen Volumengeschwindigkeiten (z.B. durch Einstellung der Förderleistungen der Förderpumpen). Auf diese Weise kann man die Schichtbildung der Formkörper so steuern, daß sowohl dicke, vorzugsweise 100 bis 200 μm starke Schichten als auch dünne Schichten einer Stärke von 0,1 bis 20 μm gebildet werden können. Wird nur eine gering mit Zusatzstoffen beladene Polymerlösung (Gewichtsverhältnis Zusatzstoff/Polymer = 0,5 bis 2,0) zusammen mit einer höher beladenen Lösung (Gewichtsverhältnis Zusatzstoff/Polymer = 5 bis 8) in etwa gleichen Volumenanteilen pro Zeiteinheit extrudiert, resultiert nach der Aufarbeitung und Trocknung eine dünne Deckschicht auf einem dickeren Hohlgebilde, was für die Herstellung von keramischen Hohlmembranen oder Trägern funktioneller Komponenten von Bedeutung ist.

Vorzugsweise extrudiert man zwei oder mehrere Polymerlösungen konzentrisch und koaguliert man sie zur Bildung massiver Zwei- oder Mehrkomponentenfäden von außen. In diesem Falle werden Lösungen aus unterschiedlichen Lösungsreservoirs durch runde profilierte oder flache Düsenkonstruktionen ohne eine zusätzliche Vorrichtung für Flüssigkeits- oder Gaszuführung zum Inneren des Extrudats verformt.

Bei einer anderen Ausführungsform werden zwei oder mehr Polymerlösungen zentrisch extrudiert und zur Bildung massiver Mehrkomponentenfäden eine stark angereicherte Zusatzstoffdispersion zentral zugeführt und die Polymerlösungen auch von außen koaguliert. In diesem Falle ist die Vorrichtung für eine gesonderte Flüssigkeitszuführung eingerichtet, so daß beim Austritt der Polymerlösungen aus den Düsenöffnungen deren sofortige innige Verbindung gewährleistet ist. Durch den Einsatz einer stark angereicherten Zusatzstoffteilchen-Dispersion im Inneren der Formkörper können

Dreikomponentenfasern oder -filamente mit gefülltem Kern erhalten werden.

Bei einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wählt man das
5 Volumenverhältnis der zwei oder mehr konzentrisch extrudierten Polymerlösungen und eines zentral zugeführten Koagulationsmittels oder Gases so, daß der Polymerlösungsschlauch bzw. -verbundschlauch aufgeweitet wird. Durch die Einstellung der Menge des zentral
10 zugeführten Koagulationsmittels, raumerfüllenden Flüssigkeit oder Gases ergibt sich das gewünschte Aufweitungsmaß. Die flüssigen Polymerlösungen werden durch die Berührung mit dem Koagulationsmittel im Inneren bereits vorstabilisiert. Die auf diese Weise
15 hergestellten Hohlfilamente können im frisch ersponnenen Zustand einen Durchmesser in dem Bereich von 0,1 bis 5 mm haben. Die Koagulation kann mit Luft, Wasser, organischen Lösungsmitteln oder Partikeldispersionen erfolgen. Die Anwendung von solchen Lösungsmitteln zur
20 Hohlraumbildung, die nicht augenblicklich zur Koagulation der Cellulose führen, eröffnet die Möglichkeit, Hohlfilamente mit geringen Durchmessern herzustellen (vergl. Beispiel 10). Wird auf eine Innenkoagulation durch Zugabe von raumerfüllenden Flüssigkeiten
25 verzichtet, können sich die flüssigen Spinnstrahlen unterhalb der Düse sofort ohne die Ausbildung kontinuierlicher oder blasenartiger Hohlräume vereinigen und somit eine massive Kern-Mantel-Struktur ausbilden. Zweckmäßigerweise extrudiert man zwei oder mehr Lösungen
30 konzentrisch und koaguliert zur Bildung von Zwei- bzw. Mehrkomponenten-Hohlfäden von innen und außen oder nur von außen.

Zur Einstellung der Dimensionen des Kerns und der Mantelschicht(en) kann das Extrudat vor dem Ausfällen in
35 einem Luftspalt verstreckt werden. In diesem Falle können die extrudierten Lösungen über einen Luftspalt von

vorzugsweise 1 bis 500 mm Breite geführt werden, wobei aufgrund der hohen Spinnsicherheit entweder ein Verzug durch die Schwerkraft der frei fallenden Polymerlösung einsetzt oder der noch flüssige Lösungsstrahl durch definierten Abzug verstreckt wird. Es kann auch durch direkte Einführung in das Fällbad zur sofortigen Koagulation gebracht werden. Die so verformten Polymerlösungen können durch Einführen in ein Koagulationsbad, das ein Fällungsmittel, vorzugsweise Wasser enthält, durch die momentan erfolgende Ausfällung des Polymeren an der Außenschicht des Fadens endgültig stabilisiert werden, bevor das vor allem im Inneren noch anhaftende Lösungsmittel durch kontinuierliche oder portionsweise Behandlung mit kaltem oder warmem Wasser entfernt, dabei unter Beibehaltung des Quellungszustandes vollständig durch Wasser ausgetauscht und die tragende Polymermatrix restlos ausgefällt wird.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das koagulierte Extrudat getrocknet und einer Verwendung zugeführt oder sein Polymergehalt durch eine thermische Behandlung entfernt. Durch diese thermische Behandlung ergeben sich durch die Beseitigung der Polymermatrix Spezialwerkstoffe auf Basis der gewählten Zusatzstoffe, wie z. B. anorganische, poröse, mehrschichtige Hohlmembranen, Mehrschicht-Membranreaktoren, Keramik-Matrix-Komposite, leitfähige Mehrkomponentenfasern, Katalysatorträger und Ionenleiter. Es hat sich gezeigt, daß der mehrschichtige Formkörper die thermische Behandlung ohne Beeinträchtigung, insbesondere ohne Ablösung, Trennung oder Reißbildung der Schichten übersteht, obgleich sehr unterschiedliche Zusatzstoffe Verwendung finden oder große Beladungsunterschiede zwischen den Polymerschichten des Formkörpers bestehen. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es ferner, durch die Wahl der Zusatzstoffe die Größe und Dichte der Poren in dem thermisch behandelten

Körper einzustellen. So kann bei porösen Hohlmembranen die Porosität und Porengröße der Schichten durch die Parameter des Extrusionsverfahrens bzw. die Eigenschaften der Polymerlösungen gesteuert werden. Durch die thermische Behandlung über die Stabilitätsgrenze des Polymeren, vorzugsweise der Cellulose hinaus können die Mehrkomponenten-Extrudate in rein anorganische poröse oder mikrokristallin dichte Gebilde umgewandelt werden. Die thermische Behandlung kann auch so geleitet werden, daß der Polymergehalt nur in Kohlenstoff umgewandelt wird.

Vorzugsweise führt man die thermische Behandlung im Temperaturbereich von 250 bis 3500°C in Gegenwart von Sauerstoff, Inertgas oder unter Vakuum durch. Dabei entsteht durch vollständige oder teilweise Pyrolyse/Verbrennung des Matrixpolymeren eine rein keramische, metallische oder kohlenstoffhaltige Faser oder ein Verbundkörper mit Kohlenstoffschichten.

Zweckmäßigerweise erfolgt die thermische Behandlung in einer ersten Stufe bei tieferer Temperatur und einer zweiten Stufe bei höherer Temperatur und herrschen nur in einer der beiden Stufen oxidierende Bedingungen.

Vorzugsweise wird als Lösungsmittel für das Polymere das Monohydrat des N-Methylmorpholin-N-oxids eingesetzt. Als Polymeres wird bevorzugt Cellulose eingesetzt, wenngleich auch andere Polyole oder Polysaccharide alleine oder im Gemisch Verwendung finden können. Es hat sich gezeigt, daß auch bei sehr unterschiedlicher Korngröße und/oder Beladung der Polymerlösungen mit Zusatzstoff und/oder ausgeprägten chemischen Unterschieden der Zusatzstoffe eine feste Haftung der Schichten aneinander in dem gefällten oder getrockneten oder thermisch behandelten Extrudat erreicht wird.

Die einzige Figur zeigt den schematischen Axialschnitt einer Dreikomponenten-Runddüse, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommen kann und

einen zentralen zylindrischen Kanal 1 und zwei Ringkanäle 2, 3 umfaßt.

Zur weiteren Verdeutlichung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Herstellung verschiedener mehrschichtiger Strukturen durch die folgenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

Einer 7,5 Gew.-%igen Polysaccharidlösung (8 Teile Cellulose, 2 Teile Amylose) in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird Aluminiumoxid mit einer mittleren Körnung von 0,7 μm in einem Gewichtsanteil von 500 Gew.-% bezogen auf den Celluloseanteil zugesetzt. In gleicher Weise wird eine Lösung bereitet, welche Aluminiumoxid mit einer mittleren Körnung von 3,6 μm in gleichen Proportionen besitzt. Beide Lösungen werden bei einer Temperatur von ca. 100°C durch eine Doppelschlitz-Hohlkerndüse im Verhältnis 1:1 extrudiert, wobei der gleiche Volumenanteil Wasser durch das Innere der Düse zur Erzielung von Hohlstrukturen eingepumpt wird. Die Düse hatte einen Abstand zum wäßrigen Fällbad von 10 cm. Die derart ohne weiteren Abzug ersponnenen Bikomponent-Hohlfilamente wurden mehrfach mit warmen Wasser extrahiert und anschließend unter konstanter Belastung bei Raumtemperatur getrocknet. Die resultierenden Materialien hatten einen Außendurchmesser von ca. 1 mm. Nach der Trocknung erfolgte die Sinterung bei 1500°C. Die dabei gebildeten Schichten zeigten Porengrößen von 950 und 150 nm.

Beispiel 2

Einer 7,5 Gew.-%igen Celluloselösung in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird Aluminiumoxid mit einer mittleren Körnung von 0,7 μm in einem Gewichtsanteil von 250 Gew.-% bezogen auf den Celluloseanteil zugesetzt. In gleicher Weise wird eine Lösung bereitet, welche Aluminiumoxid mit einer mittleren Körnung von 1,2 μm im Verhältnis zum Celluloseanteil von

500 Gew.-% besitzt. Beide Lösungen werden bei ca. 90°C im Verhältnis Kern : Mantel = 3 : 1 koextrudiert und über ein 15 cm lange Luftstrecke senkrecht in ein Wasserbad geführt. Während der Extrusion wird eine dem Volumendurchsatz beider Pumpen entsprechende Menge an Wasser in das Innere der Düse gepumpt. Die so ersponnenen Rohfilamente werden durch wiederholte Extraktion mit warmen Wasser vom Lösungsmittel befreit und mehrere Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Nach der Sinterung bei 1450°C ergeben sich für Kern- und Mantelschicht Porengrößen von 450 bzw. 200 nm.

Beispiel 3

Einer 9 Gew.-%igen Celluloselösung in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird Aluminiumoxid mit einer mittleren Körnung von 0,7 µm in einem Gewichtsanteil von 700 Gew.-% bezogen auf den Celluloseanteil zugesetzt. Diese Lösung wird zusammen mit einer 9 Gew.-%igen reinen Polysaccharidlösung (Amylose : Cellulose = 1 : 1) in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat bei 105°C im Verhältnis von Kern : Mantel = 1 : 1 durch eine Doppelspaltdüse zu einem monofilen Faden extrudiert, wobei die unbeladene Lösung durch die zentrale Bohrung geführt wird. Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 25 m/min. Die Düse hatte zum wässrigen Fällbad einen Abstand von 3 cm. Der austretende Faden wurde durch ein Fällbad von 2 m Länge geführt und anschließend aufgewickelt. Nach

Trocknung des Fadens bei Raumtemperatur wird bei 1450°C gesintert und durch die vollständige Pyrolyse der Cellulose im Inneren des Bikomponentenfilaments eine Hohlstruktur gebildet, wobei die zurückbleibende Mantelschicht eine mittleren Porengröße von 150 nm aufweist.

Beispiel 4

Eine 6,5 Gew.-%ige Lösung von 5 Teilen Cellulose und 1 Teil Carboxymethylstärke in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat, welche mit 600 Gew.-% an Aluminiumoxid einer

mittleren Körnung von $4,6 \mu\text{m}$ bezogen auf den Celluloseanteil beladen ist, wird zusammen mit einer unbeladenen 12 Gew.-%igen Cellulose-Lösung im Verhältnis 1 : 2 extrudiert, wobei die beladene Lösung durch die
 5 Zentralzuführung dosiert wird und der Abstand zwischen Düse und Fällbad 15 cm beträgt. Zur Erzeugung einer Hohlstruktur wird Wasser in das Innere der Düse gepumpt.

Nach der Extraktion mit Wasser wird bei Raumtemperatur getrocknet. Die Sinterung erfolgt unter
 10 Inert-Atmosphäre bei 1900°C unter Ausbildung einer porösen Kohlenstoffschicht auf einer tragenden keramischen Schicht.

Beispiel 5

Einer $7,5 \text{ Gew.-%igen}$ Celluloselösung in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird Aluminiumoxid mit
 15 einer mittleren Körnung von $0,7 \mu\text{m}$ in einem Gewichtsanteil von 500 Gew.-% bezogen auf den Celluloseanteil zugesetzt. In gleicher Weise wird eine $7,5 \text{ Gew.-%igen}$ Celluloselösung bereitet, welche
 20 Siliciumcarbid einer mittleren Körnung von $0,8 \mu\text{m}$ in einem Gewichtsanteil von 500 Gew.-% bezogen auf den Celluloseanteil enthält. Beide Lösungen werden im Verhältnis von Kern : Mantel = 1 : 1 durch eine Doppelspaltdüse zu einem monofilen Faden extrudiert,
 25 wobei die Aluminiumoxid enthaltende Lösung durch die zentrale Bohrung geführt wird. Die Abzugsgeschwindigkeit

betrug 20 m/min . Die Düse hatte zum wässrigen Fällbad einen Abstand von 5 cm . Der austretende Faden wurde durch ein Fällbad von 2 m Länge geführt, aufgewickelt und bei
 30 Raumtemperatur getrocknet. Nach der Sinterung bei 1800°C in Luft ergeben sich mikrokristalline Fasern mit Aluminium-Kern und Siliziumcarbid-Mantel.

Beispiel 6

Einer 6 Gew.-%igen Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird Aluminiumoxid mit
 35 einer mittleren Körnung von $0,7 \mu\text{m}$ in einem

Gewichtsanteil von 100 Gew.-% bezogen auf den Celluloseanteil und 1 % Nickelpulver zugesetzt. Diese Lösung wird gemeinsam mit einer 7,5 Gew.-%igen von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat, welche
 5 mit 500 Gew.-% Aluminiumoxid der mittleren Körnung von 4,5 μm , bezogen auf den Celluloseanteil, versetzt ist, bei 85°C durch eine Doppelhohlkammerdüse im Verhältnis 3:1 extrudiert, wobei Wasser in das Innere der Düse gepumpt wird und der Abstand zum Fällbad 15 cm betrug.
 10 Die ohne Abzug ersponnenen Filamente werden mit Wasser extrahiert und bei Raumtemperatur getrocknet. Die Sinterung erfolgt bei 1600°C in Inertatmosphäre mit nachfolgender Behandlung bei 500°C in Luft.

Beispiel 7

15 Eine 9 Gew.-%ige Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird gemeinsam mit einer 7,5 Gew.-%igen Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat, welche 100 Gew.-% Ruß bezogen auf den Celluloseanteil enthält, bei 90°C im
 20 Verhältnis 1:1 durch eine Doppelspaltdüse zu einem monofilen Faden extrudiert, wobei die reine Celluloselösung durch den Innenkanal zugeführt wird. Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 30 m/min, bei einem Abstand der Düse zum Fällbad von 2 cm. Nach Passieren eines
 25 wässrigen Fällbades wurde aufgewickelt, mit Wasser extrahiert und bei Raumtemperatur getrocknet.

Beispiel 8

Eine 6,5 Gew.-%ige Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird mit 25 Gew.-%
 30 Melamin und 75 Gew.-% Borsäure bezogen auf Cellulose versetzt. Diese Lösung wird zusammen mit einer 9 Gew.-%igen Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat bei 100°C durch eine Doppelspaltdüse extrudiert, wobei die reine Celluloselösung durch den
 35 äußeren Spalt zudosiert wird. Der Abstand zum Fällbad betrug 1 cm, der Abzug 12 m/min. Nach Extraktion mit

kaltem Wasser wird bei Raumtemperatur getrocknet. Die thermische Behandlung, welche bei 1600°C erfolgte, ergibt durch Pyrolyse des Polymeren und Umwandlung des Füllstoffes Bornitrid-Fäden.

5

Beispiel 9

Eine 7 Gew.-%ige Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat welche, bezogen auf den Celluloseanteil, 300 Gew.-% Zirkonoxid enthält, wird
10 zusammen mit einer 9 Gew.-%igen Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat, die mit 100 Gew.-% an Nickelpulver beladen ist, bei 90°C durch eine Doppelspalthohldüse extrudiert, wobei durch die zentrale Zuführung eine durch Stärke angedickte wässrige
15 Metallsuspension gepumpt wird, deren Zusammensetzung auf ein Verhältnis von Wasser : Stärke : Metallpulver = 30 : 30 : 40 eingestellt wird. Dabei wird die mit Zirkonoxid beladene Lösung durch den inneren, die mit Nickel beladene Lösung durch den äußeren Spalt der Düse geführt.
20 Bei einem Düsenabstand zum Fällbad von 1 cm werden 3-Komponenten-Fäden erhalten, welche bei Raumtemperatur einem Trockenprozeß unterworfen werden. Nach der Pyrolyse der Polymeren werden reine 3-Komponentenfäden erhalten, welche eine Schichtfolge Leiter-Isolator-Leiter
25 aufweisen.

Beispiel 10

Eine 9 Gew.-%ige Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird mit Aluminiumoxid einer mittleren Körnung von 0,7 µm versetzt, so daß das
30 Verhältnis Cellulose : Aluminiumoxid 1 : 3 beträgt. Diese Lösung wird bei 90°C durch eine Hohlspaltdüse extrudiert, wobei durch den inneren Kanal Ethylenglykol so zudosiert wird, daß eine ausreichende Hohlraumbildung erfolgt. Die Spinnstrahlen werden über einen Luftspalt von 5 cm in ein
35 Koagulationsbad geführt und dabei mit einer Geschwindigkeit von 60 m/min abgezogen. Nach dem

Aufwickeln wird das anhaftende Lösungsmittel mit Wasser entfernt und getrocknet. Durch thermische Behandlung bei 1600°C werden Hohlfasern mit einem Durchmesser von 150 µm erhalten.

5

Beispiel 11

Eine 12 Gew.-%ige Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird gemeinsam mit einer 8 Gew.-%igen Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat, welche mit 700 Gew.-% Eisenpulver bezogen auf den Celluloseanteil versetzt ist, gemeinsam bei 100°C im Verhältnis 1:1 durch eine Hohlspaltdüse extrudiert, wobei die reine Lösung durch den Außenspalt zugeführt wird. Bei einem Abstand von 1 cm zum wäßrigen Fällbad betrug die Abzugsgeschwindigkeit 50 m/min. Nach wäßriger Extraktion und Trocknung werden mit Eisenpulver gefüllte Cellulosefilamente erhalten, wie sie z. B. für Abschirmzwecke Verwendung finden können.

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Fäden oder Folien, aus wenigstens einem Polymeren aus der aus Polysaccharid, Poysaccharidderivat und Polyvinylalkohol bestehenden Gruppe durch Bildung einer einen Zusatzstoff enthaltenden Lösung des Polymeren in einem Amin-N-oxid enthaltenden Lösungsmittel, Extrudieren der Lösung und Ausfällen des Extrudats durch Berührung mit einem Koagulationsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man wenigstens zwei Polymerlösungen bildet, von denen wenigstens eine einen oder mehrere Zusatzstoffe in feiner Verteilung enthält, und die wenigstens zwei Polymerlösungen unter Bildung eines vereinigten Extrudats gleichzeitig extrudiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die wenigstens zwei Polymerenlösungen durch die Korngröße und/oder die stoffliche Zusammensetzung und/oder den Gehalt der Zusatzstoffe unterscheiden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Zusatzstoffe mit einer Korngröße in dem Bereich von 0,01 bis 1000 μm , vorzugsweise von 0,05 bis 100 μm einsetzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Zusatzstoffe aus der aus Oxiden, Carbiden, Boriden, Nitriden, Oxynitriden, Sialonen, Aluminosilikaten, kohlenstoffhaltigen Materialien, Metallpulvern, Metallsalzen, Polymerfasern, Partikeldispersionen, anorganischen oder organischen, keramikbildenden niedrig- oder hochmolekularen Verbindungen bestehenden Gruppen einsetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Polymerenlösungen mit einem Gehalt des Zusatzstoffes in dem Bereich von 10 bis 1000 Gew.-%, bezogen auf ihren Polymeranteil einsetzt.

5

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerlösungen mit unterschiedlichen Volumengeschwindigkeiten extrudiert.

10

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man zwei oder mehr Polymerlösungen konzentrisch extrudiert und zur Bildung massiver Zwei- bzw. Mehrkomponentenfäden nur von außen koaguliert.

15

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man zwei oder mehr Polymerlösungen konzentrisch extrudiert und zur Bildung massiver Dreikomponentenfäden zentral eine Zusatzstoffdispersion zuführt und von außen koaguliert.

20

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Volumenverhältnis der zwei oder mehr extrudierten Polymerlösungen und einer zentral zugeführten raumfüllenden Flüssigkeit oder eines Gases so wählt, daß der Polymerlösungsschlauch aufgeweitet wird.

25

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man zwei oder mehr Polymerlösungen konzentrisch extrudiert und zur Bildung von Zwei- bzw. Mehrkomponentenfäden von innen und außen koaguliert.

30

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das Extrudat vor dem Ausfällen zur Einstellung der Dimensionen des Kerns und der Mantelschichten in einem Luftspalt verstreckt.

35

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusatzstoffe katalytisch aktiv, elektronen- oder ionenleitfähig, piezoelektrisch, isolierend, porenbildend, mechanisch verstärkend, 5 absorbierend oder oberflächenaktiv sein können.

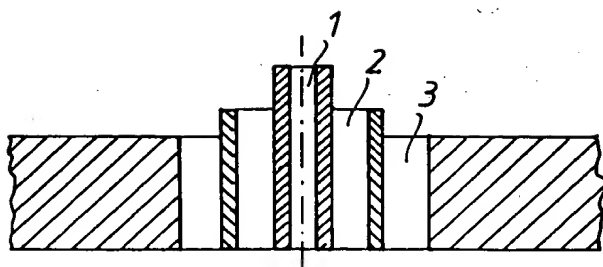
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man das koagulierte Extrudat trocknet und seinen Polymergehalt durch eine thermische Behandlung 10 entfernt und/oder carbonisiert.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die thermische Behandlung im Temperaturbereich von 250 bis 3500°C in Gegenwart von Sauerstoff, Inertgas 15 oder unter Vakuum durchführt.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung in einer ersten Stufe bei tieferer Temperatur und einer zweiten 20 Stufe bei höherer Temperatur erfolgt und nur in einer der beiden Stufen oxidierende Bedingungen herrschen.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Monohydrat des N-Methylmorpholins-N-oxids als Lösungsmittel eingesetzt 25 wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymer Cellulose einsetzt. 30



Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Fäden oder Folien, aus wenigstens einem Polymeren aus der aus Polysaccharid, Polysaccharidderivat und Polyvinylalkohol bestehenden Gruppe durch Bildung einer einen Zusatzstoff enthaltenden Lösung des Polymeren in einem Amin-N-oxid enthaltenden Lösungsmittel, Extrudieren der Lösung und Ausfällen des Extrudats durch Berührung mit einem Koagulationsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man wenigstens zwei Polymerlösungen bildet, von denen wenigstens eine einen oder mehrere Zusatzstoffe in feiner Verteilung enthält, und die wenigstens zwei Polymerlösungen unter Bildung eines vereinigten Extrudats gleichzeitig extrudiert.